

PATENT ABSTRACTS OF JAPAN

(11)Publication number : 2000-262904

(43)Date of publication of application : 26.09.2000

(51)Int.CI.

B01J 35/02
B01J 21/06
B01J 37/02
C04B 41/85
G02B 1/10

(21)Application number : 11-074054

(71)Applicant : INAX CORP

(22)Date of filing : 18.03.1999

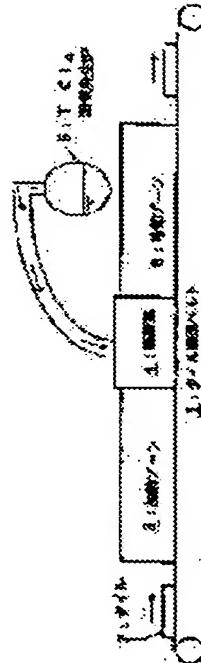
(72)Inventor : BABA TOSHIAKI
KATO HIROMICHI
SHINKAI SEIJI
MIWA KAZUHIRO
ONUKI TORU
KAMIYA YOSHIO

(54) PHOTOCATALYST CARRIER

(57)Abstract:

PROBLEM TO BE SOLVED: To provide a photocatalyst carrier having an excellent photocatalytic effect and preventing iris phenomenon due to interference of light.

SOLUTION: After a tile 2 is heated in a heating zone 3, TiO₂ produced by hydrolysis of TiCl₄ vapor in a vapor deposition room 4 into which the TiCl₄ vapor produced at TiCl₄ vapor producing furnace 5 is introduced is deposited on the tile surface to form a TiO₂ film on the tile surface. The ratio L/D of the major diameter to the minor diameter of the TiO₂ crystal on the surface of the film is controlled to 2 to 10.



LEGAL STATUS

[Date of request for examination]

[Date of sending the examiner's decision of rejection]

[Kind of final disposal of application other than the examiner's decision of rejection or application converted registration]

[Date of final disposal for application]

[Patent number]

[Date of registration]

[Number of appeal against examiner's decision of

THIS PAGE BLANK (USPTO)

(19)日本国特許庁 (JP)

(12) 公開特許公報 (A)

(11)特許出願公開番号

特開2000-262904

(P2000-262904A)

(43)公開日 平成12年9月26日(2000.9.26)

(51)Int.Cl'

B 01 J 35/02

21/06

37/02

識別記号

301

C 04 B 41/85

G 02 B 1/10

F I

B 01 J 35/02

21/06

37/02

C 04 B 41/85

G 02 B 1/10

マークド*(参考)

J 2K009

M 4G069

301 P

Z

Z

審査請求 未請求 請求項の数2 OL (全5頁)

(21)出願番号 特願平11-74054

(71)出願人 000000479

株式会社イナックス

愛知県常滑市鶴江本町5丁目1番地

(72)発明者 馬場 俊明

愛知県常滑市鶴江本町5丁目1番地 株式会社イナックス内

(72)発明者 加藤 博道

愛知県常滑市鶴江本町5丁目1番地 株式会社イナックス内

(74)代理人 100086911

弁理士 重野 剛

(22)出願日 平成11年3月18日(1999.3.18)

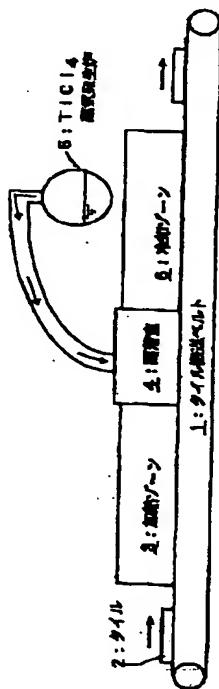
最終頁に続く

(54)【発明の名称】光触媒担持体

(57)【要約】

【課題】光触媒効果に優れると共に、光の干渉による虹彩現象を防止した光触媒担持体を提供する。

【解決手段】タイル2を加熱ゾーン3で加熱した後、TiCl₄蒸気発生炉5で発生させたTiCl₄蒸気が導入される蒸着室4にて、TiCl₄蒸気の加水分解で生じたTiO₂をタイル表面に蒸着させることにより、タイル表面にTiO₂被膜を形成する。この被膜の表面におけるTiO₂結晶の長径と短径との比L/Dを2~10とする。



【特許請求の範囲】

【請求項1】 表面にCVD法による結晶質のTiO₂被膜を形成してなる光触媒担持体において、該被膜の表面における結晶粒子は長径Lと短径Dとの比L/Dが2~10のものであることを特徴とする光触媒担持体。

【請求項2】 請求項1において、該担持体がタイルであることを特徴とする光触媒担持体。

【発明の詳細な説明】

【0001】

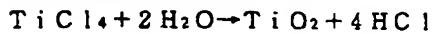
【発明の属する技術分野】本発明は光触媒タイル等の光触媒担持体に関する。

【0002】

【従来の技術】従来、鏡やレンズ、板ガラス等の透明基材の表面を高度に親水化することにより、基材の曇りや水滴形成を防止することを目的として、或いは、建材や機械装置或いは各種物品の表面を高度に親水化することにより、表面の汚れを防止し、表面の自己浄化（セルフクリーニング）機能を付与すると共に、汚れを落とし易くして清掃を容易にするために、基材表面に光触媒性チタニア（TiO₂）等の光触媒性被膜を形成することが行われている（特開平9-241038号公報、国際公開WO96/29375、特開昭61-83106号公報）。光触媒性チタニア等の光触媒機能を有する物質は、光励起による親水化効果で基材表面を高度に親水化し、水滴の形成を防止して、光の散乱による曇りを防止する。また、親油性成分を多く含む汚れが付着し難くなると共に、表面の自己浄化及び作用が得られ、付着した汚れも落ち易くなる。また、光触媒効果でNO_xやSO_x或いは有機物の分解が促進されることによっても上記効果が高められる。

【0003】従来においてはTiO₂等の光触媒性被膜は、100~800nm（特開平9-241038号公報）或いは、約0.2μm以下（国際公開WO96/29375）といった薄膜に形成されている。このような光触媒機能を有する膜の形成方法として、特開平9-241038号公報及び国際公開WO96/29375には、TiO₂粒子を含む懸濁液の塗布、焼成によるソルゲル法が記載されている。また、特開昭61-83106号公報には被膜形成法としてCVD法が記載されている。

【0004】なお、従来、タイル表面にCVDによりTiO₂被膜を形成する場合、一般的には、図1に示す如く、タイル搬送ベルト1上に部材例えればタイル2を載せ、加熱ゾーン3に搬送して加熱した後、TiCl₄（四塩化チタン）蒸気発生炉5で発生させたTiCl₄蒸気が導入される蒸着室4に搬送し、蒸着室4内で下記式の加水分解反応で生じたTiO₂を部材例えればタイル表面に蒸着させ、その後、冷却ゾーン6で冷却することにより成膜が行われる。



【0005】

【発明が解決しようとする課題】本発明は、TiO₂の光触媒機能が高い光触媒担持体を提供することを目的とする。

【0006】

【課題を解決するための手段】本発明の光触媒担持体は、表面にCVD法による結晶質のTiO₂被膜を形成してなる光触媒担持体において、該被膜の表面における結晶粒子は長径Lと短径Dとの比L/Dが2~10のものであることを特徴とする。

【0007】本発明者らが種々研究を重ねたところ、CVD法によるTiO₂被膜の表面の結晶の長径と短径との比を適切なものとすると、光触媒効果が向上し、良好な汚染防止等の効果が得られることを見出された。本発明はかかる知見に基づいて完成されたものである。

【0008】このような本発明の光触媒担持体は、タイル等の部材を加熱ゾーンで加熱した後、TiCl₄蒸気発生炉で発生させたTiCl₄蒸気が導入される蒸着室にて、該TiCl₄蒸気の加水分解で生じたTiO₂を該部材表面に蒸着させるCVD法により製造することができるが、この際のTiCl₄蒸気の供給速度や部材の予熱温度、蒸着室温度等を調節することにより、上記L/D比を調節することができる。

【0009】なお、蒸着により形成されたTiO₂被膜を500~900°Cで焼成（結晶化アニール）することにより、被膜中のTiO₂結晶相を更に増加させることにより、光触媒性能をより一層高めることができる。

【0010】本発明はタイルに適用するのに好適であるが、タイル以外の部材にも適用できる。タイルは施釉されていても良く、施釉されていなくても良い。

【0011】

【発明の実施の形態】以下に本発明の実施の形態を詳細に説明する。

【0012】本発明において、担持体表面に形成する光触媒性被膜の光触媒機能を有する物質としては、TiO₂のみからなるものであっても良く、TiO₂と共に、ZrO₂、ZnO、SnO₂、WO₃、Bi₂O₃、SrTiO₃、Fe₂O₃、V₂O₅等の金属酸化物を少量含んでいても良い。ただし、TiO₂単独が最も好ましい。

【0013】本発明においては、このような光触媒性被膜を0.8μmより厚い被膜に形成するのが好ましい。光触媒性被膜の厚みが0.8μm以下では干渉による虹彩の問題があり、また、十分な光触媒効果を得ることができない。この光触媒性被膜が過度に厚いと被膜形成コストが高騰するため、光触媒性被膜の厚みは0.8μmより大きく2μm以下、特に1.2μm以下とするのが好ましい。

【0014】このような光触媒性被膜は、ソルゲル法により形成することも可能であるが、前述の如く、ソルゲル法では形成される光触媒性被膜中のTiO₂等の光触

媒性物質の分布が不均一となり、均一性状の高特性光触媒性被膜を形成することができないことから、好ましくはCVDにより形成する。

【0015】以下に、 TiO_2 光触媒性被膜をCVDにより形成して光触媒担持体を製造する方法について説明する。

【0016】本発明では、下記のような好適なCVD条件を採用すること以外は、図1に示す従来法と同様にしてCVD-TiO₂被膜を形成することができる。

【0017】① 加熱ゾーン3の温度

従来法では加熱ゾーン3の温度は300~500°Cとされていましたが、本発明では、0.8μmより厚い厚膜のTiO₂被膜を形成するために、この加熱ゾーン3の温度を500~700°Cとするのが好ましい。このように、タイル2等の部材の予熱温度を高めることにより、厚膜のTiO₂被膜を形成することが可能となる。

【0018】② TiCl₄蒸気発生炉5の温度

従来法では、 $TiCl_4$ 蒸気発生炉5の温度は35℃程

- 加熱ゾーンの滞留時間
- 蒸着室の雰囲気
- 蒸着室の雰囲気圧力
- 蒸着室の温度
- 冷却ゾーンの冷却速度

このようなCVD法によりTiO₂蒸着膜を形成した後は、形成されたTiO₂蒸着膜を500～900℃で焼成して結晶化アニール処理するのが好ましい。このような結晶化アニール処理を行うことにより、TiO₂結晶相を更に増加させてTiO₂光触媒性被膜の光触媒性能を高めることができる。

【0021】なお、CVD法によるTiO₂蒸着膜の形成に当り、TiCl₄と共に、SiCl₄（四塩化珪素）やSnCl₄（四塩化錫）等の他の蒸着原料を併用することにより、TiO₂-SiO₂又はTiO₂-SnO₂等の複合光触媒性被膜を形成することができる。

【0022】前記の通り、このCVD条件を種々調節することにより、被膜表面のTiO₂結晶の長径Lと短径Dとの比L/Dを調節することができる。

【0023】本発明では、このL/D比を2~10好ましくは4~10、特に好ましくは5~10とする。かかるL/D比とすると、後述の実施例及び比較例の通り、被膜効果が著しく高いものとなる。

[0024]

【実施例】以下に実施例及び比較例を挙げて本発明をより具体的に説明する。

【0025】審核例 1-3 比較例 1-3

度とされているが、本発明では、0.8μmより厚い厚膜のTiO₂被膜を形成するために、このTiCl₄蒸気発生炉5の温度は45℃以上、特に50~70℃とするのが好ましい。このように、TiCl₄蒸気発生炉5の温度を高めることにより、大量のTiCl₄蒸気を発生させて膜厚の厚いTiO₂被膜を形成することができる。なお、蒸着室4では、雰囲気中の湿気により加水分解が進行するが、この蒸着室の湿度が低く、加水分解のための水分が不足する場合には、蒸着室内に水を入れた容器を入れておき、水蒸気を発生させるようにすれば良い。また、蒸着室内に空気(大気)を供給したり、この空気に水蒸気を添加しても良い。

【0019】形成される TiO_2 蒸着膜の膜厚は、蒸着室4の滞留時間とTiCl₄蒸気発生炉5の温度を調節してTiCl₄蒸着量を増減することにより容易に調節することができる。

【0020】なお、その他のCVD条件は次のような条件を採用するのが好ましい。

15~30分
大気(必要に応じ加湿)
大気圧
150~250℃
30~40℃/分

図1に示すCVD法により、CVD条件を種々変えて外装用タイル ($4.5 \times 9.5 \times 0.7$ cm) 表面に Ti_xO_y 蒸着膜を形成し、形成された Ti_xO_y 蒸着膜を 600 °C で 1 時間焼成して結晶化アニール処理することにより、厚さ 1 μm の Ti_xO_y 光触媒性被膜を形成した。

【0026】得られた光触媒タイルについて、表面を電子顕微鏡で観察し、結晶粒子の長径 L 、短径 D を計測し、 L/D を算出した。また、メチレンブルー分解半減期を計測して被膜活性について調査し、その結果を表1に示した。なお、メチレンブルー分解半減期は次のようにして測定した。即ち、タイルに $2 \times 2 \text{ cm}$ の開口部を持つマスクを置き、0.01%濃度のメチレンブルー・エタノール溶液を5マイクロリットル滴下し、乾燥させる。乾燥後、タイルを照明室に入れ、光を照射する。光源はB LBランプを用い、光の照射量は、試験片表面で 2.0 mW/cm^2 のUV強度とする。タイル表面のメチレンブルー残存量を、分光光度計を用い青色光の反射率として経時に計測し、初期量の $1/2$ となるまでの時間をメチレンブルー半減期として求める。

[0027]

[表1]

例		L (μm)	D (μm)	L/D (-)	メチレンブルー 分解半減期 (min)
実施例	1	0.48	0.13	3.6	30
	2	0.56	0.11	5.4	10
	3	0.59	0.08	7.4	5
比較例	1	0.71	0.50	1.6	メチレンブルー分解 認められない
	2	0.85	0.78	1.1	メチレンブルー分解 認められない

【0028】なお、図2は実施例1により製造された光触媒タイルの表面の結晶構造を示す顕微鏡写真である。

【0029】

【発明の効果】以上詳述した通り、本発明によれば、光触媒性能に著しく優れ、汚れ防止ないし自己浄化作用等に優れた光触媒担持体が提供される。

【0030】このような本発明の光触媒担持体は、各種内外装用タイルとして特に好適に利用することができ、その表面を長期に亘り、清浄かつ美麗に保つことができる。

【図面の簡単な説明】

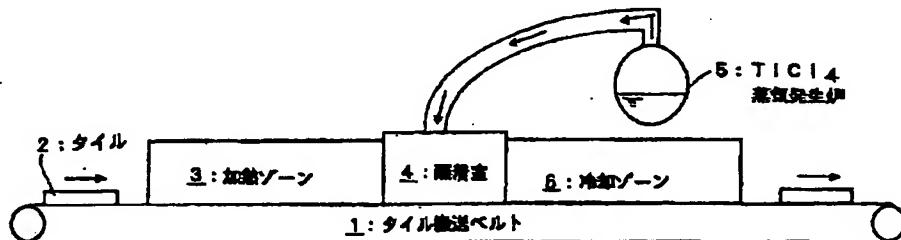
【図1】CVDによるTiO₂蒸着膜の形成方法を説明する系統図である。

【図2】実施例1により製造された光触媒タイルの表面の結晶構造を示す顕微鏡写真である。

【符号の説明】

- 1 タイル搬送ベルト
- 2 タイル
- 3 加熱ゾーン
- 4 蒸着室
- 5 TiCl₄蒸気発生炉
- 6 冷却ゾーン

【図1】



【図2】



フロントページの続き

(72)発明者 新開 誠司

愛知県常滑市鯉江本町5丁目1番地 株式
会社イナックス内

(72)発明者 三輪 一浩

愛知県常滑市鯉江本町5丁目1番地 株式
会社イナックス内

(72)発明者 大賀 徹

愛知県常滑市鯉江本町5丁目1番地 株式
会社イナックス内

(72)発明者 神谷 嘉夫

愛知県常滑市鯉江本町5丁目1番地 株式
会社イナックス内

Pターム(参考) 2K009 BB01 CC03 DD03 EB05

4C69 AA08 BA48A BB04A BB04B

BC50A BC50B EA11 EB18X

FB03

THIS PAGE BLANK (USPTO)